

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327305
 (43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl.

C01B 3/38
 C01B 31/20
 H01M 8/06

(21)Application number : 11-131548
 (22)Date of filing : 12.05.1999

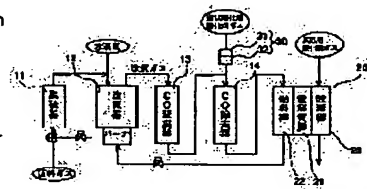
(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
 (72)Inventor : ODA KATSUYA
 MIYAKE YASUO

(54) CO REMOVAL APPARATUS AND FUEL CELL POWER GENERATION SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress reduction in removal performances of a CO removal apparatus and to provide a fuel cell with excellent power generation performances by installing an impurity removing means for removing an impurity component in an oxidizing agent gas for selective oxidation in a path for adding the oxidizing agent gas for selective oxidation to the CO removal apparatus.

SOLUTION: A raw material gas (methane gas, etc.), is successively fed to a desulfurizing device 11, a reforming device 12, a CO modifying device 13 and a CO removal apparatus, reformed and a hydrogen rich gas having a CO concentration reduced to about 10 ppm is supplied to a fuel electrode 22 of a fuel cell 20. In the operation, an impurity removing means 30 for removing an organic substance such as HCHO, CH₃CHO, etc., or an impurity component such as NO_x, SO_x, etc., contained in the oxidizing agent gas is installed in a path for adding an oxidizing agent gas (air in the atmosphere) for selective oxidation to a reformed gas from the CO modifying device 13. The impurity removing means 30 comprises at least either a combustion part 31 for burning the organic substance or an adsorption part 32 for adsorbing NO_x and/or SO_x.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導入ガスに選択酸化用酸化剤ガスを混入し、触媒反応により前記導入ガス中に含まれる一酸化炭素を選択的に二酸化炭素に酸化する CO 除去器であって、

前記選択酸化用酸化剤ガスの混入経路に、該選択酸化用酸化剤ガス中の不純物成分を除去する不純物除去手段を備えることを特徴とする CO 除去器。

【請求項 2】 前記不純物除去手段が、有機物を燃焼させるための燃焼部もしくは NO_x 又は SO_x を吸着する吸着部の少なくともいずれか一方を有することを特徴とする請求項 1 記載の CO 除去器。

【請求項 3】 原料ガスを改質することにより得られる水素リッチな改質ガスを燃料極へ供給すると共に、反応用酸化剤ガスを酸素極に供給し、改質ガスと反応用酸化剤ガスとの電気化学反応によって発電する燃料電池発電システムであって、

前記改質ガスの供給経路に、選択酸化用酸化剤ガスを混入することによって前記改質ガス中に含まれる一酸化炭素を選択的に二酸化炭素に酸化する CO 除去器を有し、前記選択酸化用酸化剤ガスの混入経路に、該選択酸化用酸化剤ガス中の不純物成分を除去する不純物除去手段を備えることを特徴とする燃料電池発電システム。

【請求項 4】 前記不純物除去手段が、有機物を燃焼させるための燃焼部もしくは NO_x 又は SO_x を吸着する吸着部の少なくともいずれか一方を有することを特徴とする請求項 3 記載の燃料電池発電システム。

【請求項 5】 前記燃焼部が触媒燃焼層からなると共に、昇温可能に配備されていることを特徴とする請求項 4 記載の燃料電池発電システム。

【請求項 6】 前記燃焼部が燃料電池発電システム中の高温となる領域と熱交換可能に設けられたことを特徴とする請求項 5 記載の燃料電池発電システム。

【請求項 7】 前記燃焼部がバーナーからなると共に、該バーナーの燃料に前記改質ガスの一部もしくは前記燃料極から排出される排ガスの一部を用いることを特徴とする請求項 4 記載の燃料電池発電システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素リッチな改質ガス中に含まれる一酸化炭素を選択酸化することにより二酸化炭素に酸化する CO 除去器及びこれを用いた燃料電池発電システムに関する。

【0002】

【従来の技術】 図 4 は、固体高分子電解質膜を用いた従来の燃料電池の単位セル構造を模式化して示す断面図である。単位セルは、イオン導電性を示す固体高分子電解質膜 1 の一方の面に燃料極 2 を、他方の面に酸素極 3 を配し、この固体高分子電解質膜 1 を、燃料極 2 側に燃料室 4 を形成した燃料プレート 5 と、酸素極 3 側に酸化剤

室 6 を形成した酸化剤プレート 7 との間に挟持することにより構成されている。そして、通常はこのような構成の単位セルが複数積層されて使用される。

【0003】 燃料室 4 は燃料ガス供給配管（図示せず）と連通しており、純水素ガス又は改質器にて改質された水素リッチガスなどの燃料ガスが供給される。また、酸化剤室 6 は酸化剤ガス供給配管（図示せず）に連通しており、空気などの酸素を含む反応用酸化剤ガスが供給される。

【0004】 燃料ガスと反応用酸化剤ガスとが供給されると、燃料極 2 側では、燃料ガス中の水素ガスが $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ の反応によってプロトンと電子を生成する。プロトンは固体高分子電解質膜 1 を通って酸素極 3 に進み、電子は外部回路（図示せず）に流れる。酸素極 3 では、反応用酸化剤ガス中の酸素ガスと、固体高分子電解質膜 1 を通って移動してきたプロトン、及び外部回路を通して流入した電子が、 $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の反応により、反応生成水を生ずるとともに起電力を発生する。

【0005】 図 5 は、斯かる燃料電池を用いた従来の燃料電池発電システムの代表的な構成を示すシステム構成図である。

【0006】 この燃料電池発電システムには、まずメタンガス、プロパンガス、ナフサ等の炭化水素系の原料ガスが供給される。この原料ガスは、脱硫器 11 により原料ガス中に付臭剤として添加された硫黄成分が除去され、改質器 12 に供給される。改質器 12 には水蒸気が供給され、水蒸気改質反応により原料ガスを水素リッチな改質ガスに改質する。この改質ガスは CO 変成器 13 により CO 濃度が約 1 % 程度にまで低減された後、さらに CO 除去器 14 での選択酸化反応により CO 濃度が約 100 ppm まで低減され、燃料電池 20 の燃料極 22 に供給される。

【0007】 また、燃料電池 20 の酸素極 23 には空気などの反応用酸化剤ガスが供給されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上記 CO 除去器 14 では、CO 変成器 13 から導入される改質ガスに選択酸化用酸化剤ガスが混入され、触媒上で選択酸化反応（ $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ）を生じさせることにより一酸化炭素を選択的に二酸化炭素に酸化する。

【0009】 ところで、改質ガスに混入される選択酸化用酸化剤ガスとしては通常大気中の空気が使用される。このため、大気に HCHO 、 CH_3OCHO などの有機物が含まれていると、この有機物は CO 除去器 14 内の触媒に吸着し、CO 除去器 14 の CO 除去性能を低下させる、という課題があった。また、このように CO 除去器 14 の除去性能が低下すると、CO 濃度が十分に低減されない状態で改質ガスが燃料電池 20 に供給されることとなり、燃料極 22 の CO 被毒を生じさせ、燃料電池

10

20

30

40

50

20の発電性能を低下させるという課題があった。さらにはCO除去器14内の触媒に吸着されなかった有機物が直接燃料電池20の燃料極22に供給され、燃料電池の発電効率、寿命等の発電性能を低下させるという課題があった。

【0010】また、大気中にNO_xやSO_xのような不純物含まれている場合にあっても、同様の課題が生じていた。

【0011】本発明は、斯かる課題を解決し、CO除去器14に混入される選択酸化用酸化剤ガスにHCHO、CH₃OCHOなどの有機物或いはNO_x、SO_x等の不純物が含まれている場合においてもCO除去性能の高いCO除去器を提供し、且つ優れた発電性能を有する燃料電池発電システムを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】斯かる従来の課題を解決するために、本発明CO除去器は、導入ガスに選択酸化用酸化剤ガスを混入し、触媒反応により前記導入ガス中に含まれる一酸化炭素を選択的に二酸化炭素に酸化するCO除去器であって、前記選択酸化用酸化剤ガスの混入経路に、該選択酸化用酸化剤ガス中の不純物成分を除去する不純物除去手段を備えることを特徴とする。

【0013】また、前記不純物除去手段が、有機物を燃焼させるための燃焼部もしくはNO_x又は/及びSO_xを吸着する吸着部の少なくともいずれか一方を有することを特徴とする。

【0014】さらに、本発明燃料電池発電システムは、原料ガスを改質することにより得られる水素リッチな改質ガスを燃料極へ供給すると共に、反応用酸化剤ガスを酸素極に供給し、改質ガスと反応用酸化剤ガスとの電気化学反応によって発電する燃料電池発電システムであって、前記改質ガスの供給経路に、選択酸化用酸化剤ガスを混入することによって前記改質ガス中に含まれる一酸化炭素を選択的に二酸化炭素に酸化するCO除去器を有し、前記選択酸化用酸化剤ガスの混入経路に、該選択酸化用酸化剤ガス中の不純物成分を除去する不純物除去手段を備えることを特徴とする。

【0015】また、前記不純物除去手段が、有機物を燃焼させるための燃焼部もしくはNO_x又は/及びSO_xを吸着する吸着部の少なくともいずれか一方を有することを特徴とする。

【0016】さらに、前記燃焼部が触媒燃焼層からなると共に、昇温可能に配備されていることを特徴とし、前記燃焼部が燃料電池発電システム中の高温となる領域と熱交換可能に設けられたことを特徴とする。

【0017】加えて、前記燃焼部がバーナーからなると共に、該バーナーの燃料に前記改質ガスの一部もしくは前記燃料極から排出される排ガスの一部を用いることを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の実施の形態に係る燃料電池発電システムの概略構成を示すシステム構成図である。尚、同図において図5と同一の機能を呈する部分には同一の符号を付している。

【0019】同図を参照して、本発明の特徴となるのはCO除去器14に混入される選択酸化用酸化剤ガスの混入経路に、該選択酸化用酸化剤ガス中に含まれる有機物や、NO_x、SO_x等の不純物成分を除去するための不純物除去手段30を設けた点にある。不純物除去手段30は、HCHO、CH₃OCHO等の有機物を燃焼させるための燃焼部31と、NO_x、SO_x等の不純物を吸着させるための吸着部32とから構成される。

【0020】燃焼部31としてはバーナ等の燃焼器や、燃焼触媒を用いた触媒燃焼器或いはヒータ等の電熱器を用いることができる。また、吸着部32には活性炭、合成ゼオライト、モレキュラーシーブ、活性アルミナ等の吸着剤を用いることができる。

【0021】斯かる構成のCO除去器14によれば、HCHO、CH₃OCHOなどの有機物は燃焼部31により燃焼されて除去される。燃焼部31で燃焼されなかったNO_x、SO_x等の不純物は吸着部32で吸着される。そして、このように有機物や不純物等の不純物成分が除去された後に、選択酸化用酸化剤ガスがCO除去器14に混入されることとなる。従って、これらの有機物或いは不純物がCO除去器14内の触媒に吸着することを抑制でき、CO除去器14の除去性能の低下を抑制することができる。

【0022】この結果、CO濃度が十分に低減された改質ガスが燃料電池20の燃料極22に供給されることとなり、また上記の有機物や不純物が燃料極22に供給されることを抑制できるので、発電性能の優れた燃料電池発電システムを提供することが可能となる。

【0023】尚、本発明にあっては上記不純物除去手段30として、HCHO、CH₃OCHOなどの有機物を燃焼させるための燃焼部31と、NO_x、SO_x等の不純物を吸着させるための吸着部32の両方を備える必要はなく、燃焼部31もしくは吸着部32の少なくともいずれか一方を備えるものであっても良い。これら燃焼部31もしくは吸着部32のいずれか一方により不純物除去手段30を構成した場合であっても、HCHO、CH₃OCHOなどの有機物もしくはNO_x、SO_x等の不純物の一方を除去することが可能となり、従来よりも高いCO除去性能を有するCO除去器を提供することができる。尚、優れた発電効率を有する燃料電池発電システムを提供することが可能となる。

【0024】ところで、前述の通り、燃焼部31としてはバーナ等の燃焼器や触媒燃焼器或いはヒータ等の電熱器を用いることができる。次に、燃焼部31として触媒燃焼器を用いた場合の実施の形態について、図2のシステム構成図を参照して説明する。

【0025】同図に示す如く、本実施形態にあっては触媒燃焼器から構成される燃焼部31を用い、そしてこの燃焼部31内に、CO変成器13から出た直後の改質ガスを通過させることにより、改質ガスと燃焼部31とを熱交換可能としている。

【0026】即ち、 HCHO 、 CH_3OCHO などの有機物を触媒燃焼させる場合、触媒の酸化開始温度は通常約100℃以上であり、ほぼ完全に燃焼分解する温度は約150℃以上である。従って、燃焼部31として触媒燃焼器を用いる場合には、該燃焼部31を昇温可能に配
10 備し、少なくとも約100℃以上、望ましくは約150℃以上に昇温した状態で使用する必要がある。

【0027】斯様に燃焼部31を昇温するにあたって、昇温用のバーナ等の燃焼器を別に備えると、部品点数の増加を招くと共に、システム全体としての発電効率の低下を招く。そこで、本実施形態にあっては、触媒燃焼器からなる燃焼部31を、燃料電池発電システム中の高温となる領域と熱交換可能に設けている。ここで、燃料電池発電システム中の高温となる領域とは、燃焼部31と
20 熱交換することにより該燃焼部31を少なくとも約100℃以上、好ましくは約150℃以上に昇温できるだけの熱量を有する領域のことを意味する。

【0028】そして、本実施形態にあっては斯かる「高温となる領域」として、CO変成器13から出た直後の改質ガスを用いている。即ち、CO変成器13ではCu-Zn系触媒等のCO変成触媒が用いられ、これは発熱反応であり、定常運転時の触媒層温度は約180℃～300℃に維持される。従って、このCO変成器13から出た直後の改質ガスの温度も150℃～250℃となり、「高温となる領域」になり得る。

【0029】このような「高温となる領域」としては、CO変成器13から出た直後の改質ガスに限らず、他の領域を用いることもできる。

【0030】例えば、改質器12における改質反応は強い吸熱反応であることから、改質反応を進行させるためには外部から熱を供給する必要がある。改質触媒は例えばバーナにより約500℃～700℃の温度に加熱されており、改質器12から出た直後の改質ガスの温度は約150℃～約350℃である。従って、この改質ガスは前記の「高温となる領域」になり得るまた、改質触媒を加熱するためのバーナから排出される燃焼排ガスの温度は約400℃～600℃であるので、この燃焼排ガスも前記の「高温となる領域」になり得る。

【0031】さらに、改質触媒は前述の通り約300℃～500℃に維持されるのであるから、改質器12も前記の「高温となる領域」になり得る。

【0032】加えて、CO変成器13においてはCu-Zn系触媒等のCO変成触媒が用いられ、これは発熱反応であり、定常運転時の触媒層温度は約180℃～300℃に維持されるから、このCO変成器13も前記の
50

「高温となる領域」になり得る。

【0033】さらには、CO除去器14における選択酸化反応も発熱反応であり、触媒として Al_2O_3 多孔体にPtを担持させたものを用いる場合、定常運転時の触媒温度は約150℃～200℃に維持されるから、CO除去器14も前記の「高温となる領域」になり得る。

【0034】従って、燃焼部31として触媒燃焼器を用いる場合にあっては、この燃焼部31を燃料電池発電システム中の高温となる領域、即ちCO変成器13から出た直後の改質ガス、改質器12から出た直後の改質ガス、改質器12用バーナの燃焼排ガス、改質器12、CO変成器13或いはCO除去器14等の約100℃以上、好ましくは約150℃となる高温領域と熱交換可能に設けることにより、燃焼部31が熱交換により昇温され、有機物を効率的に除去することが可能となる。

【0035】尚、燃焼触媒は、Pt、Pd、Ru等の貴金属をハニカム状、ペレット状又は球状に成形したアルミナ多孔体又はゼオライトに担持させたものや、これら貴金属をステンレス等の金属繊維に担持させたものを用いることができる。

【0036】燃焼部31は、上記のように触媒燃焼器だけでなく、バーナ等の燃焼器から構成することもできる。図3は、この実施形態に係る燃料電池発電システムのシステム構成図であり、燃焼部31としてバーナを用いている。そして、本実施形態にあっては、この燃焼部31に供給する燃料ガスとして、改質ガスの一部を供給している。斯かる構成によれば、燃焼部31に別途燃料ガスを供給する必要がないので、システム全体の構成を簡略化できる。尚、改質ガスの一部を供給する代わりに、燃料極22から排出される排ガスの一部を供給するようにしても良い。斯かる構成によっても、同様の効果を奏する。

【0037】以下に、本発明の実施例について説明する。

【0038】実施例1として触媒燃焼器から構成される燃焼部のみを備えた燃料電池発電システム、実施例2として吸着部のみを備えた燃料電池発電システム、実施例3として上記燃焼部及び吸着部の両方を備えた燃料電池発電システムを夫々準備した。尚、いずれの例においても、燃焼部には触媒燃焼器を用いた。

【0039】また、比較例として上記燃焼部及び吸着部のいずれも備えない従来の燃料電池発電システムを用いた。

【0040】そして、これらの実施例1～3及び比較例の燃料電池発電システムにおいて、いずれも燃料電池20としては、反応面積100cm²の単位セルを60枚積層した構成のものを用いた。また、発電時における負荷電流を30Aとし、運転時の電池作動温度は80℃（電池中央部温度）、反応空気の利用率は20%、燃料利用率は60%とした。さらに、CO除去器に導入され

る改質ガスと選択酸化用酸化剤ガス中における O_2/C 比を3とし、CO除去器の反応温度を140～200℃に制御することにより改質ガス中のCO濃度が10ppm以下となるように調整した。

【0041】そして、以上の構成の燃料電池発電システムにおいて、有機物であるケロシン及び NO_x を含む空気を選択酸化用酸化剤ガスとしてCO除去器に混入させた。尚、空気中にケロシンや NO_x を混入させるにあたっては、都市ガスをバーナーで燃焼させることにより N

O_x を含む燃焼ガスを発生させ、この燃焼ガスを含む空気を40℃のケロシンに吹き付けることで行った。

【0042】そして、上記燃料電池発電システムの夫々から出力される平均セル電圧を測定した。この結果を表1に示す。尚、選択酸化用酸化剤として不純物を含まない空気をを用いた場合の平均セル電圧は、いずれのシステムにおいても約0.65Vと略同一であった。

【0043】

【表1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例 |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| 燃焼部 | 有り | 無し | 有り | 無し |
| 吸着部 | 無し | 有り | 有り | 無し |
| 平均セル電圧 | 0.63V | 0.63V | 0.65V | 0.49V |

【0044】同表から明らかなように、本発明によれば選択酸化用酸化剤ガス中に含まれる $HCHO$ 、 CH_3OCHO などの有機物や NO_x 、 SO_x 等の不純物による悪影響を抑制することができ、優れた発電性能を有する燃料電池発電システムを提供することが可能となる。

【0045】

【発明の効果】以上説明した如く、本発明CO除去器によれば、 $HCHO$ 、 CH_3OCHO などの有機物や NO_x 、 SO_x 等の不純物が除去された後に、選択酸化剤ガスが導入されることとなる。従って、これらの有機物或いは不純物がCO除去器内の触媒に吸着することを抑制でき、従ってCO除去器の除去性能の低下を抑制することができる。

【0046】この結果、CO濃度が十分に低減された改質ガスが燃料電池の燃料極に供給されることとなり、また上記の有機物や不純物が燃料極に供給されることを抑

制できるので、発電性能の優れた燃料電池発電システムを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る燃料電池発電システムの概略構成を示すシステム構成図である。

20 【図2】本発明の別の実施の形態に係る燃料電池発電システムの概略構成を示すシステム構成図である。

【図3】本発明の他の実施の形態に係る燃料電池発電システムの概略構成を示すシステム構成図である。

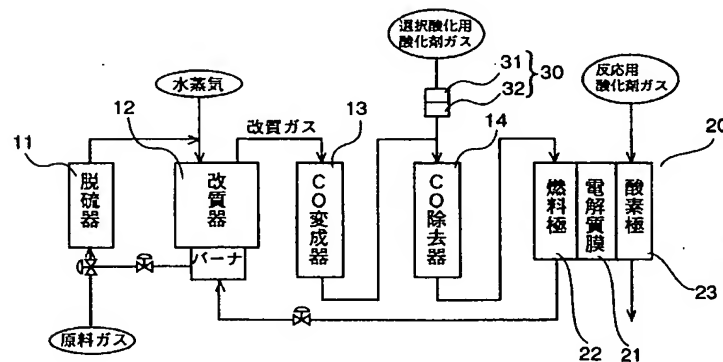
【図4】単位セルの構成を示す断面図である。

【図5】従来の燃料電池発電システムの概略構成を示すシステム構成図である。

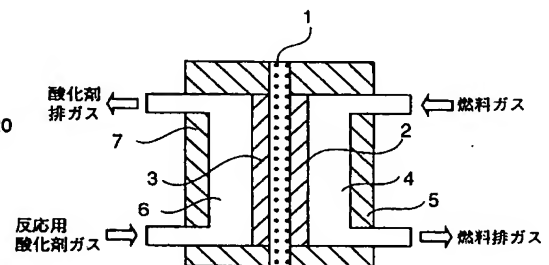
【符号の説明】

12…改質器、13…CO変成器、14…CO除去器、20…燃料電池、30…不純物除去手段、31…燃焼部、32…吸着部

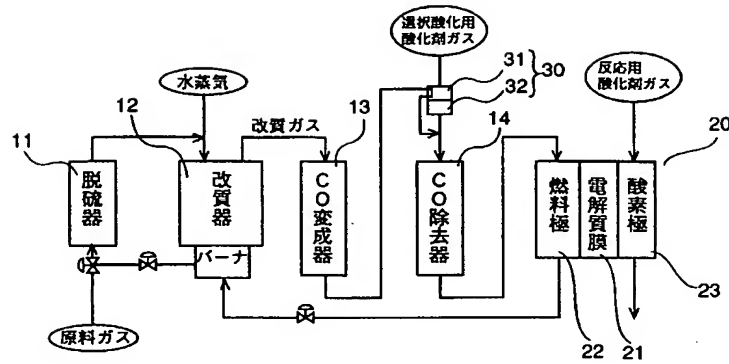
【図1】



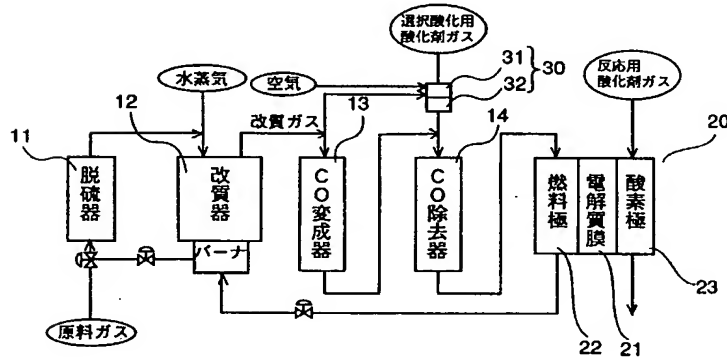
【図4】



【図2】



【図3】



【図5】

